

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-245792

(43)Date of publication of application : 24.09.1996

(51)Int.Cl.

C08G 77/14
 C08L 83/04
 H01L 21/312
 // H01L 21/768

(21)Application number : 07-051202

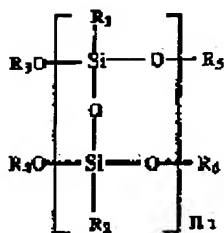
(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 10.03.1995

(72)Inventor : YAMAMOTO SHIGEYUKI
 NISHIMURA HIROYUKI
 ADACHI HIROSHI

(54) SILICONE LADDER POLYMER, SILICONE LADDER PREPOLYMER AND THEIR PRODUCTION

$$R_7-Si-OR_8-OR_9-OR_{10}$$

$$R_{11}-Si-OR_5-OR_6-OR_7$$


(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject high-purity, high-molecular weight polymer useful as an electronic part and for protecting a semiconductor device, etc., having excellent heat resistance, electric insulating properties and chemical resistance, by hydrolyzing a solution of a trialkoxysilane in a solvent with ultrapure water under cooling and cleaning it with ultrapure water.

CONSTITUTION: A trialkoxysilane compound of formula I (R7 is H; R8 to R10 are each a lower alkyl) or the trialkoxysilane and a trialkoxysilane compound of formula II (R11 is a lower alkyl, alkenyl or aryl) are dissolved in an organic solvent and hydrolyzed by using ultrapure water containing hydrogen chloride under cooling. The hydrolyzate is cleaned with ultrapure water to give the objective silicone ladder polymer of formula III (R1 is H; R2 is H or as shown for R11; R3 to R6 are each H or a

lower alkyl; n1 is 600-10,000) in which each content of sodium, potassium, iron, copper, lead, magnesium, manganese and chlorine is ≤ 1 ppm and each content of uranium and thorium is ≤ 1 ppb.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.02.2003

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

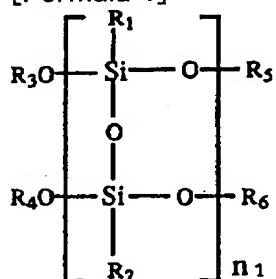
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The general formula each content of whose of uranium and thorium each content of sodium, a potassium, iron, copper, lead, magnesium, manganese, and chlorine is 1 ppm or less, and is 1 or less ppb (1):

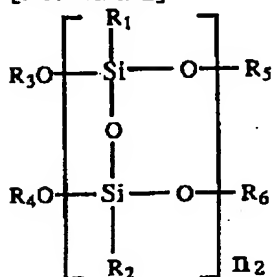
[Formula 1]



It is the silicone ladder polymer expressed with (R1 shows a hydrogen atom among a formula, R2 shows a hydrogen atom, low-grade alkyl group, and alkenyl radical or an aryl group, R3, R4, R5, and R6 show a hydrogen atom or a low-grade alkyl group, and n1 shows the natural number of 600-10000).

[Claim 2] The general formula each content of whose of uranium and thorium each content of sodium, a potassium, iron, copper, lead, magnesium, manganese, and chlorine is 1 ppm or less, and is 1 or less ppb (2):

[Formula 2]



It is the silicone ladder prepolymer expressed with (R1 shows a hydrogen atom among a formula, R2 shows a hydrogen atom, low-grade alkyl group, and alkenyl radical or an aryl group, R3, R4, R5, and R6 show a hydrogen atom or a low-grade alkyl group, and n2 shows the natural number of 5-600).

[Claim 3] General-formula (3): R7 SiOR8 OR9 OR10 (R7 among a formula a hydrogen atom) R8,

R9, and R10 -- a low-grade alkyl group -- being shown -- it is expressed -- a trialkoxysilane compound Or the trialkoxysilane compound and general formula (4): $R_{11}SiOR_8 OR_9 OR_{10}$ (among a formula) which are expressed with said general formula (3) The trialkoxysilane compound expressed is dissolved in an organic solvent. R11 -- a low-grade alkyl group and alkenyl radical or an aryl group -- R8, and R9 and R10 -- a low-grade alkyl group -- being shown -- The manufacture approach of the silicone ladder prepolymer according to claim 2 characterized by washing the obtained hydrolyzate with ultrapure water after hydrolyzing under cooling using the ultrapure water containing a hydrogen chloride.

[Claim 4] General-formula (5): The trichlorosilane compound expressed with $R_{12}SiCl_3$ (R12 shows a hydrogen atom among a formula) Or the trichlorosilane compound and general formula (6): $R_{13}SiCl_3$ (among a formula) which are expressed with said general formula (5) The trichlorosilane compound expressed is dissolved in an organic solvent. R13 -- a low-grade alkyl group and alkenyl radical or an aryl group -- being shown -- The manufacture approach of the silicone ladder prepolymer according to claim 2 characterized by washing the obtained hydrolyzate with ultrapure water after hydrolyzing under cooling using ultrapure water.

[Claim 5] The manufacture approach of the silicone ladder polymer according to claim 1 characterized by refining the high molecular weight object obtained by adding a nucleophilic reagent in the organic solvent solution of a silicone ladder prepolymer according to claim 2, and carrying out dehydration condensation by the dissolution reprecipitating method.

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the silicone ladder polymer, the silicone ladder prepolymers, and those manufacture approaches of the high grade which has a hydrogen atom in a side chain. The silicone ladder polymer of the high grade of this invention can be suitably used as protective coats, such as a semi-conductor, an interlayer insulation film, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] From the former, silicone ladder polymer originates in this molecular structure, is excellent in thermal resistance, electric insulation, and chemical resistance, and is used as protective coats, such as electronic parts or a semiconductor device, and a charge of interlayer insulation film material.

[0003] For example, the manufacture approach of the conventional silicone ladder polymer ** is shown in JP,60-124943,A. this manufacture approach -- first -- the inside of an organic solvent solution -- TORIE -- an ibis -- after hydrolyzing a silane, carrying out the bottom polymerization of reduced pressure after that and carrying out end qualification by dimethyl chlorosilane, an organic solvent refines and silicone ladder polymer is obtained.

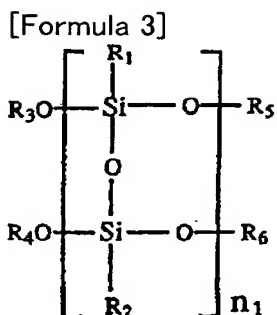
[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since the manufacture approach of conventional silicone ladder polymer was constituted as mentioned above, there were troubles -- a lot of impurities and by-products are contained -- in the obtained silicone ladder polymer. This is because it is manufactured on the conditions from which an impurity, such as the purification after end qualification being inadequate, or performing the reaction after hydrolysis at the elevated temperature of 35 degrees C, and a by-product are hard to be removed. furthermore, the molecular weight of the obtained silicone ladder polymer remains or less in 100,000, and thick-film formation is difficult -- etc. -- there was a trouble.

[0005] This invention was made in order to cancel the above troubles, it aims at obtaining the silicone ladder polymer of the amount of macromolecules by the high grade, and aims at acquiring the silicone ladder prepolymers and those manufacture approaches of a high grade for manufacturing this further.

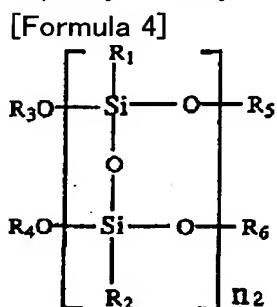
[0006]

[Means for Solving the Problem] the silicone ladder polymer concerning invention of claim 1 -- the content of an impurity -- very -- few -- general formula (1):



It is expressed with (R1 shows a hydrogen atom among a formula, R2 shows a hydrogen atom, low-grade alkyl group, and alkenyl radical or an aryl group, R3, R4, R5, and R6 show a hydrogen atom or a low-grade alkyl group, and n1 shows the natural number of 600-10000).

[0007] the silicone ladder prepolymer concerning invention of claim 2 -- the content of an impurity -- very -- few -- general formula (2):



It is expressed with (R1 shows a hydrogen atom among a formula, R2 shows a hydrogen atom, low-grade alkyl group, and alkenyl radical or an aryl group, R3, R4, R5, and R6 show a hydrogen atom or a low-grade alkyl group, and n2 shows the natural number of 5-600).

[0008] The manufacture approach of the silicone ladder prepolymer concerning invention of claim 3 General-formula (3): R7 SiOR8 OR9 OR10 (R7 among a formula a hydrogen atom) R8, R9, and R10 -- a low-grade alkyl group -- being shown -- the trialkoxysilane compound expressed -- Or this and general formula (4):R11SiOR8 OR9 OR10 (among a formula) The trialkoxysilane compound expressed is dissolved in an organic solvent. R11 -- a low-grade alkyl group and alkenyl radical or an aryl group -- R8, and R9 and R10 -- a low-grade alkyl group -- being shown -- After hydrolyzing under cooling using the ultrapure water containing a hydrogen chloride, ultrapure water washes the obtained hydrolyzate.

[0009] The manufacture approach of the silicone ladder prepolymer concerning invention of claim 4 General-formula (5): The trichlorosilane compound expressed with R12SiCl3 (R12 shows a hydrogen atom among a formula), or this and general formula (6):R13SiCl3 (the inside of a formula, and R13 -- a low-grade alkyl group --) an alkenyl radical or an aryl group -- being shown -- after dissolving the trichlorosilane compound expressed in an organic solvent and hydrolyzing under cooling using ultrapure water, ultrapure water washes the obtained hydrolyzate.

[0010] The manufacture approach of the silicone ladder prepolymer concerning invention of claim 5 adds a nucleophilic reagent in the organic solvent solution of a silicone ladder prepolymer, carries out dehydration condensation, and refines the obtained high molecular weight object by the dissolution reprecipitating method. This invention is explained further below at a detail.

[0011] (Manufacture of the silicone ladder prepolymer of a high grade) A raw material is explained first. The silicone ladder prepolymer concerning claim 3 As a raw material, it is general formula (3): $R_7SiOR_8OR_9OR_{10}$ (among a formula). R_7 , R_8 , R_9 , and R_{10} show a low-grade alkyl group for a hydrogen atom. And it manufactures using the trialkoxysilane compound expressed with general formula (4): $R_{11}SiOR_8OR_9OR_{10}$ (R_{11} shows a low-grade alkyl group and alkenyl radical or an aryl group among a formula, and R_8 , R_9 , and R_{10} show a low-grade alkyl group). As for this trialkoxysilane compound, what was beforehand distilled and refined in the nitrogen air current under reduced pressure is desirable. Although it is hard to change even if these raw materials have the low reactivity over moisture and it leaves it in atmospheric air, it has the description of being hard to carry out hydrolysis and a polycondensation.

[0012] General-formula (3): As a trialkoxysilane compound expressed with $R_7SiOR_8OR_9OR_{10}$ (R_7 shows a hydrogen atom among a formula, and R_8 , R_9 , and R_{10} show a low-grade alkyl group), although trimethoxysilane, triethoxysilane, a tripropoxy silane, etc. are mentioned, they are not these things limited to seeing, for example.

[0013] Moreover, general formula (4): $R_{11}SiOR_8OR_9OR_{10}$ (among a formula) R_{11} -- a low-grade alkyl group and alkenyl radical or an aryl group -- R_8 , R_9 , and R_{10} -- a low-grade alkyl group -- being shown -- as trialkoxysilane shown For example, phenyltrimethoxysilane, phenyltriethoxysilane, A phenyl tripropoxy silane, 2-phenyl vinyltrimethoxysilane, 2-phenyl vinyltriethoxysilane, 2-phenyl vinyl tripropoxy silane, 3-phenyl allyl compound trimethoxysilane, 3-phenyl allyl compound triethoxysilane, 3-phenyl allyl compound tripropoxy silane, vinyltrimethoxysilane, Vinyltriethoxysilane, a vinyl tripropoxy silane, allyl compound trimethoxysilane, Allyl compound triethoxysilane, an allyl compound tripropoxy silane, methyl trimethoxysilane, Methyl triethoxysilane, a methyl tripropoxy silane, ethyltrimethoxysilane, Although ethyltriethoxysilane, an ethyl tripropoxy silane, n-propyltrimethoxysilane, n-propyl triethoxysilane, n-propyl tripropoxy silane, etc. are mentioned, they are not these things limited to seeing.

[0014] Moreover, the high grade silicone ladder prepolymer which has a hydroxyl group at the end concerning claim 4 is manufactured as a raw material using the trichlorosilane compound expressed by general formula (5): $R_{12}SiCl_3$ (R_{12} shows a hydrogen atom among a formula). As for this trichlorosilane compound, what was beforehand distilled and refined in the nitrogen air current under reduced pressure is desirable. Since it hydrolyzes easily, and the refined trichlorosilane compound generates a hydrogen chloride and serves as a silica with the moisture in air, it is desirable to deal with it, as it does not put into the air containing moisture.

[0015] Next, the manufacture approach is explained. First, the trialkoxysilane compound and trichlorosilane compound which are expressed with a general formula (3), (4), (5), and (6) are dissolved in an organic solvent. About the concentration in the organic solvent solution, it is desirable to be adjusted so that the concentration of the silicone ladder prepolymer usually obtained in an organic solvent solution may become in ml and 0.01–0.3g /. Since the silicone ladder prepolymer from which a polymerization reaction rate is obtained late again is low molecular weight when the concentration of this silicone ladder prepolymer is less than 0.01g/ml, it is hard coming to carry out layer separation of the hydrolysis organic solvent solution washed after the reaction halt in an organic layer and a water layer. Moreover, when exceeding ml in 0.3g /, in order that the heat generated at the time of a cohydrolysis may not emit effectively, a partial rate of polymerization is brought about, and unordered structure becomes is easy to be introduced into a silicone ladder prepolymer.

[0016] The organic solvent of a non-drainage system which may dissolve hydrolyzate as the

above-mentioned organic solvent is used. As an example of this organic solvent, although aromatic hydrocarbon, such as ether, such as ketones, such as methyl isobutyl ketone and a methyl ethyl ketone, diethylether, and isopropyl ether, a xylene, toluene, and benzene, etc. is mentioned for example, in these, the high grade chemical for electronic industry (EL grade) is desirable, and it is desirable one sort or for two or more sorts to be mixed and to use.

[0017] Next, in case the silicone ladder prepolymer concerning claim 3 is manufactured, the ultrapure water containing a hydrogen chloride is dropped. As this ultrapure water, the pure water of 16 or more M omega-cm is used as much as possible for the specific resistance except an impurity. The ultrapure water containing the hydrogen chloride used at the time of a cohydrolysis means the pure water which contains the hydrogen chloride (EL grade) of the 0.02 – 0.23-mol section to the one mol section of mixture of a compound expressed with the general formula (3) and general formula (4) which are a raw material. Since the effectiveness committed as a catalyst of a dehydration condensation reaction is low, the hydrogen chloride of under the 0.02-mol section has a slow reaction rate. Moreover, when exceeding the 0.23-mol section, the catalyst effectiveness corresponding to an addition is not not only acquired, but there is an inclination which checks advance of a dehydration condensation reaction on the contrary.

[0018] In manufacture of the silicone ladder prepolymer concerning claim 4, ultrapure water is dropped at the organic solvent solution which dissolved the trichlorosilane compound expressed with a general formula (5) and (6) in the organic solvent under cooling. Even if ultrapure water contains a hydrogen chloride, it is not necessary to contain it. The drip of ultrapure water has good 0.5–20 mols to one mol of raw materials.

[0019] In manufacture of the silicone ladder polymer concerning claim 3 and claim 4, when cooling the above-mentioned organic solvent solution, as for especially the temperature of an organic solvent solution, it is desirable to adjust –30–30 degrees C so that it may become –20–25 degrees C. When temperature is lower than –30 degrees C, the dropped ultrapure water solidifies and hydrolysis does not advance effectively. Moreover, when exceeding 30 degrees C, since emission of the added hydrogen chloride becomes easy to advance, hydrolysis does not advance promptly. In addition, after ultrapure water finishes being dropped, in order to complete a hydrolysis reaction, it is desirable to continue stirring for further 2 to 5 hours.

[0020] Reaction mixture divides after reaction termination into two-layer [of an organic solvent layer and a water layer]. Next, for example, a lower layer water layer is removed using a separating funnel etc., and the organic solvent layers containing a silicone ladder prepolymer are collected. Although ultrapure water washes the collected organic solvent layer next, this invention is not limited to this washing approach, and well-known various approaches are used. If the example is given, after mixing with said ultrapure water of this capacity and stirring or shaking an organic solvent layer, there is the approach of taking out an organic solvent layer. If actuation of this washing is repeated 3 times or more when this washing approach is adopted, the chlorine ions including the sodium ion in a silicone ladder prepolymer and potassium ion generated so much will be removed easily. The obtained silicone ladder prepolymer has ladder mold structure, and it is considered to be because for an impurity not to be easily incorporated by intramolecular that these impurities are removed. In addition, its molecular weight is small, and since this silicone ladder prepolymer is unrecoverable depending on the usual precipitation method using a suitable solvent, it is desirable [a prepolymer] to distill off a solvent, to make it harden by drying and to collect as powder.

[0021] The silicone ladder prepolymers of the high grade the polymerization degree (n) each content of whose of uranium and thorium each content of sodium, a potassium, iron, copper,

lead, magnesium, manganese, and chlorine is 1 ppm or less, and is 1 or less ppb is indicated to be by the general formula (2) of 5-600 in this way are collected.

[0022] (Manufacture of the silicone ladder polymer of the amount of high grade macromolecules) the organic solvent solution with which the silicone ladder polymer of the high grade whose polymerization degree (n) is 600-10000 contains the above-mentioned silicone ladder prepolymer in a general formula (1) -- moreover, the organic solvent solution which dissolved the silicone ladder prepolymer in the organic solvent when silicone ladder prepolymers were collected as powder is moved to the flask made from quartz glass equipped with for example, the stirring rod made of a fluororesin, the reflux condenser, and the Dean Stark trap.

Next, silicone ladder polymer is obtained by adding and heating a nucleophilic reagent in this flask by carrying out dehydration condensation, compounding a high molecular weight object, and refining the obtained high molecular weight object by the dissolution reprecipitating method.

[0023] As the above-mentioned organic solvent, the organic solvent of a non-drainage system which may dissolve a silicone ladder prepolymer is used. As an example of this organic solvent, although aromatic hydrocarbon, such as ether, such as ketones, such as methyl isobutyl ketone and a methyl ethyl ketone, diethylether, and isopropyl ether, a xylene, toluene, and benzene, etc. is mentioned for example, in these, the high grade chemical for electronic industry (EL grade) is desirable, and it is desirable one sort or for two or more sorts to be mixed and to use.

[0024] Hydroxides, such as K, Na, and Cs, are raised as the above-mentioned nucleophilic reagent. Preferably, it is good to use the potassium hydroxide of EL grade, a sodium hydroxide, etc. As for the amount of nucleophilic reagents, it is desirable that they are 0.01 - 5 % of the weight and further 0.05 - 3 % of the weight to a silicone ladder prepolymer. When catalytic activity becomes small and the reaction rate of a silicone ladder prepolymer becomes small, when the amount of nucleophilic reagents is less than 0.01 % of the weight, and exceeding 5 % of the weight, dissociation of siloxane association produced in existence of a nucleophilic reagent has priority, and there is an inclination which will not carry out macromolecule quantification.

[0025] Next, dehydration condensation of the silicone ladder prepolymer is carried out under heating in the organic solvent layer which added the nucleophilic reagent. Under the present circumstances, as for heating time, it is desirable that it is 1 hours or more. When heating time is shorter than 1 hour, a reaction may not advance. The silicone ladder polymer polymerization degree (n) is indicated to be in this way by the general formula (1) which are 600-10000 is obtained. The polymerization degree (n) of this polymer is adjusted by choosing suitably the classes, those amount used, and condensation reaction time amount of a solvent and a catalyst.

[0026] In addition, since the nucleophilic reagent contains with the minute amount as an impurity in the obtained silicone ladder polymer, it refines by the dissolution reprecipitating method. The dissolution reprecipitating method means the purification approach of the solution made dissolving the matter containing an impurity in a good solvent being gradually dropped at a poor solvent, and making it reprecipitating it. As a good solvent, the solvent of an ether system is used in this invention. A tetrahydrofuran is mentioned as an example of representation of this good solvent. In addition, as for a good solvent, it is desirable for it to be distilled beforehand and to be filtered with the filter whose diameter of puncturing is subsequently 0.5 micrometers. As a poor solvent, the solvent of an alcoholic system is mentioned in this invention. Methyl alcohol is mentioned as an example of representation of this poor solvent. In addition, as a poor solvent, it is desirable to use the thing of the high grade of EL grade.

[0027] The above-mentioned good solvent is added so that the concentration of silicone ladder polymer may become a reaction solution containing silicone ladder polymer with 2 - 15 % of the

weight. Since a nucleophilic reagent becomes concentration is too high and is easy to be incorporated between molecules when it becomes difficult when the concentration of silicone ladder polymer is less than 2 % of the weight to be hard to reprecipitate silicone ladder polymer and to refine and it exceeds 15 % of the weight, it is in the inclination it to become difficult to make it reprecipitate and to refine.

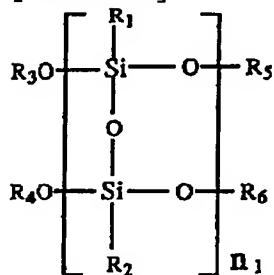
[0028] Next, a poor solvent is gradually dropped at the reaction solution containing the silicone ladder polymer by which the good solvent was added. As for this poor solvent, it is desirable to add so that it may become five to 20 times to the amount of reaction solutions. A solvent becomes useless when it is hard coming to remove impurity ion when the capacity of a poor solvent is less than 5 times, and exceeding 20 times. In addition, a good solvent is gradually dropped for making removal of impurity ion efficient. Thus, by adding to a poor solvent, it precipitates, and it dissolves in a good solvent still like the above, and subsequently to a poor solvent the collected silicone ladder polymer is dropped, and is collected as settlings. If actuation of this purification is repeated 3 to 5 times, the content of a nucleophilic reagent will be set to 1 ppm or less.

[0029] When the obtained silicone ladder polymer was analyzed by infrared spectroscopy, the absorption peak by which this polymer belongs to the unsymmetrical stretching vibration of Si-O-Si which shows that it has ladder mold structure was observed by 1135cm⁻¹ and 1045cm⁻¹. It was checked that this polymer is silicone ladder polymer by this. The high grade silicone ladder polymer the polymerization degree (n) each content of whose of uranium and thorium each content of sodium, a potassium, iron, copper, lead, and chlorine is 1 ppm or less, and is 1 or less ppb is indicated to be by the general formula (1) of 600-10000 in this way is obtained. The weight average molecular weight of this silicone ladder polymer is the 100,000 or more amounts of macromolecules.

[0030]

[Function] the silicone ladder polymer in invention of claim 1 -- each content of sodium, a potassium, iron, copper, lead, magnesium, manganese, and chlorine -- each content of 1 ppm or less, uranium, and thorium -- 1 or less ppb -- it is -- general formula (1):

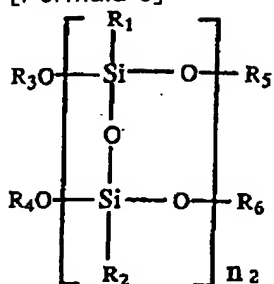
[Formula 5]



It is expressed with (R1 shows a hydrogen atom among a formula, R2 shows a hydrogen atom, low-grade alkyl group, and alkenyl radical or an aryl group, R3, R4, R5, and R6 show a hydrogen atom or a low-grade alkyl group, and n1 shows the natural number of 600-10000).

[0031] the silicone ladder prepolymer in invention of claim 2 -- each content of sodium, a potassium, iron, copper, lead, magnesium, manganese, and chlorine -- each content of 1 ppm or less, uranium, and thorium -- 1 or less ppb -- it is -- general formula (2):

[Formula 6]



It is expressed with (R1 shows a hydrogen atom among a formula, R2 shows a hydrogen atom, low-grade alkyl group, and alkenyl radical or an aryl group, R3, R4, R5, and R6 show a hydrogen atom or a low-grade alkyl group, and n2 shows the natural number of 5-600).

[0032] The manufacture approach of the silicone ladder prepolymer in invention of claim 3 General-formula (3): R7 SiOR8 OR9 OR10 (R7 among a formula a hydrogen atom) R8, R9, and R10 -- a low-grade alkyl group -- being shown -- the trialkoxysilane compound expressed -- Or this and general formula (4):R11SiOR8 OR9 OR10 (among a formula) The trialkoxysilane compound expressed is dissolved in an organic solvent. R11 -- a low-grade alkyl group and alkenyl radical or an aryl group -- R8, and R9 and R10 -- a low-grade alkyl group -- being shown -- After hydrolyzing under cooling using the ultrapure water containing a hydrogen chloride, ultrapure water washes the obtained hydrolyzate.

[0033] The manufacture approach of the silicone ladder prepolymer in invention of claim 4 General-formula (5): The trichlorosilane compound expressed with R12SiCl3 (R12 shows a hydrogen atom among a formula), or this and general formula (6):R13SiCl3 (the inside of a formula, and R13 -- a low-grade alkyl group --) an alkenyl radical or an aryl group -- being shown -- after dissolving the trichlorosilane compound expressed in an organic solvent and hydrolyzing under cooling using ultrapure water, ultrapure water washes the obtained hydrolyzate.

[0034] The manufacture approach of the silicone ladder prepolymer in invention of claim 5 adds a nucleophilic reagent in the organic solvent solution of a silicone ladder prepolymer, carries out dehydration condensation, and refines the obtained high molecular weight object by the dissolution reprecipitating method.

[0035]

[Example]

One example of this invention is explained an example 1 - below 7. The trialkoxysilane compound (general formula (3)) of a class (a) and the trialkoxysilane compound (general formula (4)) of a class (b) which are shown in Table 1 and which are a raw material were distilled under the reduced pressure nitrogen air current. It blended with the loadings which show the organic solvent of EL grade shown with this in Table 1 in Table 1, and the solution was adjusted. This solution was moved to 4 opening flask of 2L which attached the tap funnel, the thermometer, and the stirring rod, and it cooled to the temperature (hydrolysis temperature) shown in Table 1. Only the amount which shows the ultrapure water which contains the hydrogen chloride of the amount shown in Table 1 under cooling and stirring in Table 1 was dropped gradually. Generation of heat at this time performed this dropping over 1 - 2 hours not much violently. After dropping termination, stirring was continued for 3 hours, the hydrolysis reaction was completed, and the silicone ladder prepolymer was obtained. The solution of this prepolymer was gently moved and put on the separating funnel, and it was made to separate into two-layer.

The lower layer water layer was removed and the organic layers containing a silicone ladder prepolymer were collected. In this organic layer, the ultrapure water of an organic layer and this volume was added, and was shaken and washed. This actuation was repeated 5 times. When the ion chromatography analysis apparatus (horizontal Kahoku a dragon the product made from Electrical machinery, lot number:IC- 500) analyzed the amount of impurities contained in the silicone ladder prepolymer after washing, each content of the chlorine ion in the silicone ladder prepolymer obtained in the examples 1-7 was 1 ppm or less after about 1000 ppm and the 3rd washing after the 1st washing. Moreover, potassium ion concentration also decreased with washing and was 1 ppm or less after the 3rd washing. The impurity content of the silicone ladder prepolymer after washing 3 times is shown in Table 2. As shown in Table 2, sodium, a potassium, iron, copper, lead, and chlorine were 1 ppm or less, and uranium and the thorium of the impurity content of this silicone ladder prepolymer were 1 or less ppb.

[0036]

[Table 1]

実施例	溶媒		原料			加水分解条件		
	種類	量 (ml)	種類 (a)	種類 (b)	量 (a / b) g	温度 (°C)	超純水 (ml)	塩化水素 mol 比
1	ジエチル	811	トリエトキシ	エチルトリ	100 / 50	-10	150	0.05
	エーテル		シラン	エトキシシラン				
2	トルエン	1000	トリエトキシ	メチルトリ	95 / 60	-20	180	0.15
			シラン	エトキシシラン				
3	メチルイソ	900	トリエトキシ		100 / 0	-20	210	0.02
	ブチルケトン		シラン					
4	キシレン	1600	トリエトキシ	n-プロピルトリ	50 / 105	5	150	0.08
			シラン	エトキシシラン				
5	ベンゼン	830	トリエトキシ	フェニルトリ	120 / 60	0	170	0.23
			シラン	エトキシシラン				
6	キシレン	790	トリエトキシ	ビニルトリ	80 / 75	10	300	0.12
			シラン	エトキシシラン				
7	メチルイソ	670	トリエトキシ	エチルトリ	125 / 25	25	250	0.2
	ブチルケトン		シラン	エトキシシラン				

[0037] Next, the weight average molecular weight of each silicone ladder prepolymer obtained in the examples 1-7 was measured with gel permeation chromatography (the Jasco Corp. make, lot number:TRI-ROTAR-). The result is shown in Table 2.

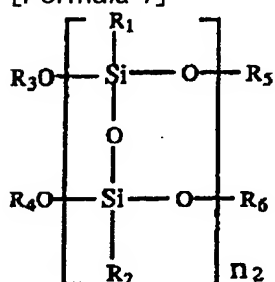
[0038]

[Table 2]

実施例	重量平均 分子量	不純物含有量 (ppm)								不純物含有量 (ppb)	
		Na	K	Cl	Fe	Cu	Pb	Mg	Mn	U	Th
1	9300	0.98	0.95	0.74	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
					以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
2	12000	0.75	0.89	0.79	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
					以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
3	2000	0.91	0.97	0.92	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
					以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
4	13600	0.88	0.84	0.89	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
					以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
5	8700	0.79	0.78	0.76	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
					以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
6	31000	0.74	0.88	0.79	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
					以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
7	9500	0.68	0.82	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
					以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下

[0039] furthermore, these silicone ladder prepolymer since the double peak of siloxane association with the 1100cm⁻¹ neighborhood is seen when the structure of each silicone ladder prepolymer obtained in the examples 1-7 is investigated by infrared spectroscopy (the Jasco Corp. make, lot number:FT/IR-111 mold) (jar NARUOBU polymer science (1963 annual publications), C-1 volume, 83 pages) -- each -- general formula (2):

[Formula 7]



Having the structure expressed with (R1 shows a hydrogen atom among a formula, R2 shows a hydrogen atom, low-grade alkyl group, and alkenyl radical or an aryl group, R3, R4, R5, and R6 show a hydrogen atom or a low-grade alkyl group, and n2 shows the natural number of 5-600) was checked.

[0040] The trialkoxysilane compound of a class (a) and a class (b) which the example 1 of a comparison - 4. loadings, and hydrolysis temperature were shown in Table 3, and also is shown in Table 3 like examples 1-7 was hydrolyzed. In the examples 1 and 3 of a comparison, since hydrolysis temperature was as low as -50 degrees C, it solidified, and a hydrolysis reaction did not advance but the dropped ultrapure water had very small molecular weight. Moreover, in the examples 2 and 4 of a comparison, since hydrolysis temperature was as high as 40 degrees C, evaporation of the hydrogen chloride dropped with ultrapure water was intense, and the hydrolysis reaction did not advance in this case, either. Therefore, rinsing was not able to refine the solution.

[0041]

[Table 3]

比較例	溶媒		原料			加水分解条件		
	種類	量 (ml)	種類 (a)	種類 (b)	量 (a / b) g	温度 (°C)	超純水 (ml)	塩化水素 mol 比
1	キシレン	950	トリエトキシシラン	エチルトリエトキシシラン	100 / 65	-50	180	0.12
2	ジエチルエーテル	700	トリエトキシシラン	メチルトリエトキシシラン	120 / 30	40	210	0.05
3	キシレン	550	トリエトキシシラン	エチルトリエトキシシラン	95 / 55	-50	220	0.1
4	メチルイソブチルケトン	1250	トリエトキシシラン	n-プロピルトリエトキシシラン	115 / 40	40	150	0.07

[0042] According to the approach of an example 8 - 14, examples 1-7, as shown in Table 4, the silicone ladder prepolymer of the predetermined **** high grade for loadings was compounded for the trialkoxysilane compound of a class (a) and a class (b). The solution containing this silicone ladder prepolymer was moved to 4 opening flask of 2made from quartz glass L which attached the Teflon stirring rod, the Dean Stark trap, and the thermometer. As a nucleophilic reagent, as shown in Table 4, specified quantity addition of the KOH solution with a concentration of 0.1g [/ml] which dissolved in the methanol (EL grade) was carried out as a catalyst, and it heated at predetermined temperature, and the predetermined time amount dehydration condensation reaction was performed.

[0043]

[Table 4]

実施例	溶媒		原料			加水分解条件			加熱条件		
	種類	量 (ml)	種類 (a)	種類 (b)	量 (a / b) g	温度 (°C)	超純水 (ml)	塩化水素 mol 比	試薬重量 %	加熱時間 (h)	温度 (°C)
8	ジエチルエーテル	650	トリエトキシシラン	メチルトリエトキシシラン	80 / 80	-20	160	0.05	1	10	40
9	トルエン	1500	トリエトキシシラン	メチルトリエトキシシラン	100 / 10	-5	150	0.02	0.2	5	80
10	ジエチルエーテル	700	トリエトキシシラン	n-プロピルトリエトキシシラン	125 / 80	0	200	0.23	0.1	2	40
11	メチルイソブチルケトン	1000	トリエトキシシラン		150 / 0	-20	150	0.1	0.05	3	80
12	トルエン	800	トリエトキシシラン	フェニルトリエトキシシラン	100 / 50	10	170	0.15	0.15	20	60
13	キシレン	950	トリエトキシシラン	ジニルトリエトキシシラン	80 / 60	-10	130	0.12	0.21	8	100
14	メチルイソブチルケトン	700	トリエトキシシラン	エチルトリエトキシシラン	70 / 50	25	200	0.08	0.2	8	100

[0044] After the predetermined solution which carried out the time amount reaction having added the tetrahydrofuran refined so that a polymer quantitative formula might serve as concentration shown in Table 5 after radiational cooling, having fully stirred it and using it as a solution, it was dropped at the methyl alcohol (EL grade) of an amount 10 times, and collected the settlings of the silicone ladder polymer of the amount of macromolecules. It considered as the tetrahydrofuran solution of the predetermined concentration same [after drying settlings] as having mentioned above, and it was made to precipitate and silicone ladder polymer was collected. This actuation was repeated 4 times.

[0045]

[Table 5]

実施例	含有量 (重量%)	重量平均 分子量	不純物含有量 (ppm)								不純物含有量 (ppb)	
			Na	K	Cl	Fe	Cu	Pb	Mg	Mn	U	Th
8	12	684000	0.95	0.79	0.86	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
9	10	876000	0.69	0.91	0.87	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
10	2	196000	0.89	0.85	0.96	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
11	8	528000	0.82	0.98	0.92	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
12	10	129000	0.65	0.73	0.94	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
13	12	109000	0.87	0.89	0.81	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
14	15	351000	0.84	0.85	0.72	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下

[0046] Thus, the weight average molecular weight of the compound amount silicone ladder polymer of macromolecules was measured with gel permeation chromatography (the Jasco Corp. make, lot number:TRI-ROTAR-). Moreover, chlorine ion concentration was analyzed by the ion chromatography analysis apparatus (horizontal Kahoku a dragon the product made from Electrical machinery, lot number:IC- 500), and atomic-absorption-analysis equipment (the Shimadzu Corp. make, lot number:IC-500) analyzed each concentration of the uranium of a radioactive element, and thorium for sodium ion, potassium ion, iron ion, a copper ion, and lead ion concentration with the spectrophotofluorometer (the Hitachi, Ltd. make, lot number:MPF-4). These results are shown in Table 5. The silicone ladder polymer of a high grade was obtained so that clearly from Table 5. Moreover, impurity ion concentration decreased with the increment in the count of reprecipitation.

[0047] According to the approach of an example 15 - 21. examples 1-7, as shown in Table 6, the silicone ladder prepolymer of the predetermined **** high grade for loadings was compounded for the trichlorosilane compound (general formula (5)) of a class (c), and the trichlorosilane compound (general formula (6)) of a class (d). The solution containing this

silicone ladder prepolymer was moved to 4 opening flask of 2made from quartz glass L which attached the Teflon stirring rod, the Dean Stark trap, and the thermometer. As a nucleophilic reagent, as shown in Table 6, specified quantity addition of the KOH solution with a concentration of 0.1g [/ml] which dissolved in the methanol (EL grade) was carried out as a catalyst, and it heated at predetermined temperature, and the predetermined time amount dehydration condensation reaction was performed.

[0048]

[Table 6]

実施例	溶媒		原料			加水分解条件		加熱条件		
	種類	量 (ml)	種類 (c)	種類 (d)	量 (c / d) g	温度 (°C)	超純水 (ml)	試薬重量 %	加熱時間 (h)	温度 (°C)
1 5	ジエチル エーテル	1 0 0 0	トリクロロ シラン	メチルトリ クロロシラン	9 0 / 5 0	- 2 0	1 6 0	0 . 0 5	5	4 0
1 6	トリエチル	5 5 0	トリクロロ シラン	エチルトリ クロロシラン	8 0 / 8 0	- 1 0	1 5 0	0 . 0 8	2 0	6 0
1 7	メチルイソ ブチルケトン	6 8 0	トリクロロ シラン	nブチルトリ クロロシラン	1 2 5 / 8 0	0	2 0 0	3	1 0	8 0
1 8	キシレン	1 2 0 0	トリクロロ シラン		1 5 0 / 0	- 5	1 7 0	1 . 5	5	5 0
1 9	ベンゼン	1 5 0 0	トリクロロ シラン	フェニルトリ クロロシラン	1 0 0 / 5 0	- 1 0	1 9 0	1 . 2	2	6 0
2 0	キシレン	8 2 0	トリクロロ シラン	ジニルトリ クロロシラン	8 0 / 6 0	1 0	2 5 0	0 . 0 7	1 0	環流
2 1	トリエチル	6 7 0	トリクロロ シラン	エチルトリ クロロシラン	1 3 0 / 1 0 0	2 5	1 5 5	0 . 2	1 0	5 0

[0049] After the predetermined solution which carried out the time amount reaction having added the tetrahydrofuran refined so that a polymer quantitative formula might serve as concentration shown in Table 7 after radiationnal cooling, having fully stirred it and using it as a solution, it was dropped at the methyl alcohol (EL grade) of an amount 10 times, and collected the settlings of the silicone ladder polymer of the amount of macromolecules. The tetrahydrofuran solution of the same predetermined concentration as what was used by the above-mentioned took after drying settlings, it was made to precipitate and silicone ladder polymer was collected. This actuation was repeated 4 times.

[0050]

[Table 7]

実施例	含有量 (重量%)	重量平均 分子量	不純物含有量 (ppm)								不純物含有量 (ppb)	
			Na	K	Cl	Fe	Cu	Pb	Mg	Mn	U	Th
15	15	884000	0.74	0.72	0.85	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
16	10	521000	0.95	0.95	0.92	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
17	5	169000	0.92	0.81	0.68	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
18	2	465000	0.88	0.73	0.79	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
19	6	171000	0.69	0.85	0.76	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
20	8	109000	0.78	0.88	0.94	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
21	11	264000	0.9	0.82	0.88	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下

[0051] Thus, the weight average molecular weight of the compound amount silicone ladder polymer of macromolecules was measured with gel permeation chromatography (the Jasco Corp. make, lot number:TRI-ROTAR-). Moreover, chlorine ion concentration was analyzed by the ion chromatography analysis apparatus (horizontal Kahoku a dragon the product made from Electrical machinery, lot number:IC- 500), and atomic-absorption-analysis equipment (the Shimadzu Corp. make, lot number:IC-500) analyzed each concentration of the uranium of a radioactive element, and thorium for sodium ion, potassium ion, iron ion, a copper ion, and lead ion concentration with the spectrophotofluorometer (the Hitachi, Ltd. make, lot number:MPF-4). These results are shown in Table 7. The silicone ladder polymer of a high grade was obtained so that clearly from Table 7. Moreover, impurity ion concentration decreased with the increment in the count of reprecipitation.

[0052] According to the approach of the example 5 of a comparison - examples 1-4 of 8. comparison, the trichlorosilane compound of a class (c) and a class (d) shown in Table 8 was hydrolyzed. The obtained hydrolyzate could not be refined depending on rinsing because of low molecular weight, but added as a catalyst KOH of the amount shown in Table 8 as it is, carried out predetermined time heating, and performed the dehydration condensation reaction. Since the polymerization of the hydrolyzate was carried out slightly, rinsing refined, but the impurity content was high as shown in Table 9.

[0053]

[Table 8]

比較例	溶媒		原料			加水分解条件		加熱条件		
	種類	量 (ml)	種類 (c)	種類 (d)	量(c/d)g	温度 (°C)	超純水 (ml)	試薬重量 %	加熱時間 (h)	温度 (°C)
5	キシレン	2000	トリクロロ シラン	メチルトリ クロロシラン	100/50	-20	150	0.05	20	80
6	ジエチル エーテル	1650	トリクロロ シラン	n-ブチルトリ クロロシラン	150/100	-30	120	0.15	5	40
7	トルエン	950	トリクロロ シラン	n-ブチルトリ クロロシラン	95/40	-40	170	1	2	100
8	メチルイソ ブチルケトン	1200	トリクロロ シラン	エチルトリ クロロシラン	80/40	-30	210	1.5	10	100

[0054]

[Table 9]

比較例	重量平均 分子量	不純物含有量 (ppm)								不純物含有量 (ppb)	
		Na	K	Cl	Fe	Cu	Pb	Mg	Mn	U	Th
5	4600	0.98	3	1.5	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.5	1.5
				以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
6	8100	0.95	1.5	1.5	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.5	1.5
				以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
7	5100	0.97	2.1	1.5	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.5	1.5
				以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
8	4300	0.94	1.2	1.5	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.5	1.5
				以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下

[0055] In the examples 1-21, compared with the examples 1-8 of a comparison, it is a high grade with very few contents of impurities, such as sodium, a potassium, chlorine, iron, copper, lead, magnesium, manganese, uranium, and thorium, and the result of Table 1 - 9 shows that the silicone ladder polymer of the amount of macromolecules was obtained.

[0056]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to invention of claim 1, each content of sodium, a potassium, iron, copper, lead, magnesium, manganese, and chlorine is [each content of 1 ppm or less, uranium and thorium] 1 or less ppb, and since it constituted so that polymerization degree (n) might be set to 600-10000, it is effective in the silicone ladder prepolymer of the amount of macromolecules being obtained by the high grade. Therefore, it can be used suitable for the surface protective coat of a semi-conductor, an interlayer insulation film, etc., and there is effectiveness which can contribute to the improvement in dependability of a semiconductor device.

[0057] Since according to invention of claim 2 each content of sodium, a potassium, iron, copper, lead, magnesium, manganese, and chlorine constituted so that each content of 1 ppm or less, uranium, and thorium might be set to 1 or less ppb, it is effective in the silicone ladder prepolymer of a high grade being obtained.

[0058] Since according to invention of claim 3 it constituted so that ultrapure water might wash the obtained hydrolyzate after hydrolyzing under cooling using the ultrapure water which dissolves the trialkoxysilane compound of a general formula (3), or the compound of a general formula (3) and the trialkoxysilane compound of a general formula (4) in an organic solvent, and contains a hydrogen chloride, it is effective in the silicone ladder prepolymer of a high grade being obtained.

[0059] Since according to invention of claim 4 it constituted so that ultrapure water might wash the obtained hydrolyzate after dissolving the trichlorosilane compound of a general formula (5), or the compound of a general formula (5) and the trichlorosilane compound of a general formula (6) in the organic solvent and hydrolyzing under cooling using ultrapure water, it is effective in the silicone ladder prepolymer of a high grade being obtained.

[0060] Since according to invention of claim 5 it constituted so that the high molecular weight object obtained by adding a nucleophilic reagent in the organic solvent solution of the silicone ladder prepolymer of a high grade, and carrying out dehydration condensation might be refined by the dissolution reprecipitating method, it is effective in the silicone ladder polymer of the

amount of macromolecules being obtained by the high grade.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-245792

(43) 公開日 平成8年(1996)9月24日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/14	NUG		C 0 8 G 77/14	NUG
C 0 8 L 83/04	L R X		C 0 8 L 83/04	L R X
H 0 1 L 21/312			H 0 1 L 21/312	C
// H 0 1 L 21/768			21/90	S

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平7-51202

(22) 出願日 平成7年(1995)3月10日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 山本 茂之

尼崎市塚口本町八丁目1番1号 三菱電機
株式会社中央研究所内

(72) 発明者 西村 浩之

尼崎市塚口本町八丁目1番1号 三菱電機
株式会社中央研究所内

(72) 発明者 足達 廣士

尼崎市塚口本町八丁目1番1号 三菱電機
株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 田澤 博昭 (外2名)

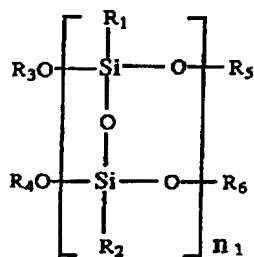
(54) 【発明の名称】 シリコーンラダーポリマー、シリコーンラダープレポリマーおよびそれらの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高純度で高分子量のシリコーンラダーポリマー、高純度のシリコーンラダープレポリマーおよびそれらの製造方法を得ることを目的とする。

【構成】 ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が1 p p m以下、ウランおよびトリウム各含有量が1 p p b以下である。

【化8】



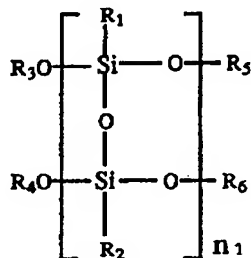
(式中、 R_1 は水素原子を、 R_2 は水素原子、低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を示し、 R_3 , R_4 , R_5 , R_6 は水素原子または低級アルキル基を、

n_1 は600~10000の自然数を示す) のシリコーンラダーポリマーおよびその製造方法を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項１】 ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が１ppm以下であり、ウランおよびトリウム各含有量が１ppb以下である一般式（１）：

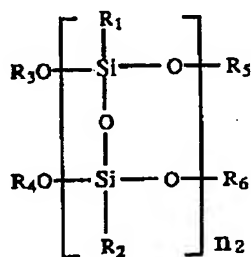
【化1】



(式中、R₁ は水素原子を、R₂ は水素原子、低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を示し、R₃ , R₄ , R₅ , R₆ は水素原子または低級アルキル基を、n₁ は600～10000の自然数を示す)で表されるシリコンラダーポリマー。

【請求項２】 ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が１ppm以下であり、ウランおよびトリウム各含有量が１ppb以下である一般式（２）：

【化2】



(式中、R₁は水素原子を、R₂は水素原子、低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を示し、R₃、R₄、R₅、R₆は水素原子または低級アルキル基を、n₁は5～600の自然数を示す)で表されるシリコンラダーブレポリマー。

【請求項3】 一般式(3)： $R_1SiOR_2OR_3OR_4$

(式中、R、は水素原子を、R₉、R₉、R₁₀は低級アルキル基を示す)で表されるトリアルコキシシラン化合物または、前記一般式(3)で表されるトリアルコキシシラン化合物と

一般式(4): $R_1, S \vdash OR_2, OR_3, OR_4$

(式中、R₁₁は低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を、R₈、R₉、R₁₀は低級アルキル基を示す)で表されるトリアルコキシシラン化合物を有機溶媒に溶解し、塩化水素を含む超純水を用いて冷却下で加水分解した後、得られた加水分解物を超純水で洗浄することを特徴とする請求項2記載のシリコーンラダープレボ

リマーの製造方法。

【請求項4】 一般式(5): $R_{12}SiCl_3$

(式中、R₁₂は水素原子を示す)で表されるトリクロロシラン化合物または、前記一般式(5)で表されるトリクロロシラン化合物と

一般式 (6) : $R_1, S \in C1,$

(式中、 R_{13} は低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を示す)で表されるトリクロロシラン化合物を有機溶媒に溶解し、超純水を用いて冷却下で加水分解した後、得られた加水分解物を超純水により洗浄することを特徴とする請求項2記載のシリコーンラダーブレポリマーの製造方法。

【請求項５】 請求項２記載のシリコンラダーポリマーの有機溶媒溶液に求核試薬を添加して脱水縮合して得られた高分子量物を、溶解再沈法によって精製することを特徴とする請求項１記載のシリコンラダーポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、側鎖に水素原子を有する高純度のシリコンラダーポリマー、シリコンラダーブレポリマーおよびそれらの製造方法に関するものである。この発明の高純度のシリコンラダーポリマーは半導体などの保護膜、層間絶縁膜などとして好適に使用できる。

【0002】

【従来の技術】従来から、シリコンラダーポリマーは、この分子構造に起因して耐熱性、電気絶縁性、耐薬品性に優れており、電子部品あるいは半導体装置などの保護膜、層間絶縁膜用材料として用いられている。

【0003】例えば特開昭60-124943号公報に従来のシリコンラダーポリマーのの製造方法が示されている。この製造方法では、まず有機溶媒溶液中でトリエトキシランを加水分解しその後減圧下重合させジメチルクロロシランで末端修飾した後、有機溶媒で精製してシリコンラダーポリマーを得る。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来のシリコンラダーポリマーの製造方法は以上のように構成されているので、得られたシリコンラダーポリマーには多量の不純物や副生成物が含まれているなどの問題点があった。これは、末端修飾後の精製が不十分であったり、加水分解後の反応を35℃という高温で行うなど不純物や副生成物が除去されにくい条件で製造されるためである。さらに、得られたシリコンラダーポリマーの分子量は10万以下にとどまり、厚膜形成は困難であるなどの問題点があった。

【０００５】この発明は上記のような問題点を解消するためになされたもので、高純度で高分子量のシリコーンラダーポリマーを得ることを目的としており、さらにこ

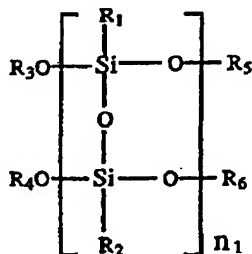
3

れを製造するための高純度のシリコンラダーブレポリマーおよびそれらの製造方法を得ることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明に係るシリコンラダーポリマーは、不純物の含有量が極めて少なく、一般式(1)：

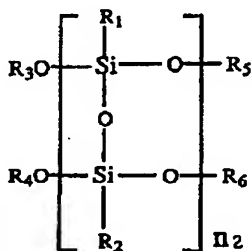
【化3】



(式中、 R_1 は水素原子を、 R_2 は水素原子、低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を示し、 R_3 , R_4 , R_5 , R_6 は水素原子または低級アルキル基を、 n_1 は600~10000の自然数を示す)で表されるものである。

【0007】請求項2の発明に係るシリコンラダーブレポリマーは、不純物の含有量が極めて少なく、一般式(2)：

【化4】



(式中、 R_1 は水素原子を、 R_2 は水素原子、低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を示し、 R_3 , R_4 , R_5 , R_6 は水素原子または低級アルキル基を、 n_2 は5~600の自然数を示す)で表されるものである。

【0008】請求項3の発明に係るシリコンラダーブレポリマーの製造方法は、

一般式(3)： $R_7SiOR_8OR_9OR_{10}$ 。

(式中、 R_7 は水素原子を、 R_8 , R_9 , R_{10} は低級アルキル基を示す)で表されるトリアルコキシシラン化合物、または、これと

一般式(4)： $R_{11}SiOR_8OR_9OR_{10}$ 。

(式中、 R_{11} は低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を、 R_8 , R_9 , R_{10} は低級アルキル基を示す)で表されるトリアルコキシシラン化合物を有機溶媒に溶解し、塩化水素を含む超純水を用いて冷却下で加水分解した後、得られた加水分解物を超純水で洗浄するものである。

4

【0009】請求項4の発明に係るシリコンラダーブレポリマーの製造方法は、

一般式(5)： $R_{12}SiCl_3$ ，

(式中、 R_{12} は水素原子を示す)で表されるトリクロロシラン化合物、または、これと

一般式(6)： $R_{13}SiCl_3$ ，

(式中、 R_{13} は低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を示す)で表されるトリクロロシラン化合物を有機溶媒に溶解し、超純水を用いて冷却下で加水分解した後、得られた加水分解物を超純水により洗浄するものである。

【0010】請求項5の発明に係るシリコンラダーブレポリマーの製造方法は、シリコンラダーブレポリマーの有機溶媒溶液に求核試薬を添加して脱水縮合し、得られた高分子量物を溶解再沈法によって精製するものである。以下に本発明をさらに詳細に説明する。

【0011】(高純度のシリコンラダーブレポリマーの製造)まず、原料について説明する。請求項3に係るシリコンラダーブレポリマーは、原料として、一般式(3)： $R_7SiOR_8OR_9OR_{10}$ 。(式中、 R_7 は水素原子を、 R_8 , R_9 , R_{10} は低級アルキル基を示す)、および一般式(4)： $R_{11}SiOR_8OR_9OR_{10}$ 。(式中、 R_{11} は低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を、 R_8 , R_9 , R_{10} は低級アルキル基を示す)で表されるトリアルコキシシラン化合物を用いて製造する。このトリアルコキシシラン化合物は、あらかじめ減圧下で窒素気流中で蒸留して精製したものが好ましい。これらの原料は、水分に対する反応性が低く、大気中に放置しても変化しにくい、加水分解および重縮合

もしにくいという特徴を有している。

【0012】一般式(3)： $R_7SiOR_8OR_9OR_{10}$ 。(式中、 R_7 は水素原子を、 R_8 , R_9 , R_{10} は低級アルキル基を示す)で表されるトリアルコキシシラン化合物としては、例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシランなどが挙げられるが、これらのみに限定されるものではない。

【0013】また、一般式(4)： $R_{11}SiOR_8OR_9OR_{10}$ 。(式中、 R_{11} は低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を、 R_8 , R_9 , R_{10} は低級アルキル基を示す)で示されるトリアルコキシシランとしては、例えば、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、2-フェニルビニルトリメトキシシラン、2-フェニルビニルトリエトキシシラン、2-フェニルビニルトリプロポキシシラン、3-フェニルアリルトリメトキシシラン、3-フェニルアリルトリエトキシシラン、3-フェニルアリルトリプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリプロポキシシラン、メチルトリメ

トキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロボキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロボキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリプロボキシシランなどが挙げられるが、これらのみに限定されるものではない。

【0014】また、請求項4に係る末端に水酸基を有する高純度シリコンラダーブレポリマーは、原料として、一般式(5): $R_{12}SiCl_2$ (式中、 R_{12} は水素原子を示す)で表されるトリクロロシラン化合物を用いて製造する。このトリクロロシラン化合物はあらかじめ減圧下で窒素気流中で蒸留して精製したものが好ましい。精製したトリクロロシラン化合物は、空気中の湿気によって容易に加水分解し、塩化水素を発生してシリカとなるので、湿気を含む空气中に曝さないようにして取り扱うのが好ましい。

【0015】次に、製造方法について説明する。まず、一般式(3)、(4)、(5)および(6)で表されるトリアルコキシシラン化合物およびトリクロロシラン化合物を有機溶媒に溶解する。その有機溶媒溶液中の濃度については、通常有機溶媒溶液中において得られるシリコンラダーブレポリマーの濃度が、0.01~0.3 g/mlとなるように調整されるのが好ましい。かかるシリコンラダーブレポリマーの濃度が0.01 g/ml未満である場合、重合反応速度が遅くまた得られるシリコンラダーブレポリマーは低分子量であるため、反応停止後に洗浄した加水分解有機溶媒溶液は有機層と水層に層分離しにくくなる。また、0.3 g/mlを超える場合、共加水分解時に発生した熱が有効に発散しないために部分的な重合速度がもたらされ、シリコンラダーブレポリマー中に不規則構造が導入されやすくなる。

【0016】上記有機溶媒としては加水分解物を溶解しうる非水系の有機溶媒が用いられる。かかる有機溶媒の具体例としては、例えば、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテルなどのエーテル類、キシレン、トルエン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素などが挙げられるが、これらの中では、電子工業用高純度薬品(ELグレード)が好ましく、また、1種または2種以上混合して用いるのが好ましい。

【0017】次に、請求項3に係るシリコンラダーブレポリマーを製造する際、塩化水素を含有する超純水を滴下する。この超純水として、不純物をできる限り除いた比抵抗が16 MΩ・cm以上の純水が用いられる。共加水分解時に用いられる塩化水素を含有する超純水とは、原料である一般式(3)および一般式(4)で表される化合物の混合物1モル部に対して0.02~0.23モル部の塩化水素(ELグレード)を含有する純水をいう。0.02モル部未満の塩化水素は脱水縮合反応の触媒として働く効果が低いので反応速度が遅い。また、

0.23モル部を超える場合、添加量に見合った触媒効果が得られないだけでなく、かえって脱水縮合反応の進行を阻害する傾向がある。

【0018】請求項4に係るシリコンラダーブレポリマーの製造では、一般式(5)および(6)で表されるトリクロロシラン化合物を有機溶媒に溶解した有機溶媒溶液に、冷却下、超純水を滴下する。超純水は塩化水素を含有しても含有しなくてもよい。超純水の滴下量は、原料1モルに対して0.5~20モルがよい。

10 【0019】請求項3および請求項4に係るシリコンラダーポリマーの製造において、上記の有機溶媒溶液を冷却するとき、有機溶媒溶液の温度は、-30~30℃、特に-20~25℃となるよう調整するのが好ましい。温度が-30℃よりも低い場合、滴下した超純水が凝固し、加水分解が有効に進行しない。また、30℃を超える場合、加えた塩化水素の発散が進行しやすくなるので加水分解が速やかに進行しない。なお、超純水を滴下し終えた後は、加水分解反応を完結するために、さらに2~5時間攪拌を継続するのが好ましい。

20 【0020】反応終了後は、反応液は有機溶媒層と水層の2層に分離する。次に、例えば、分液漏斗などを用いて下層の水層を除去し、シリコンラダーブレポリマーを含む有機溶媒層を回収する。回収された有機溶媒層は、次に超純水によって洗浄するが、本発明はこの洗浄方法に限定されるものではなく、公知の種々の方法が用いられる。その一例を挙げれば、有機溶媒層を同容量の前記超純水と混合し、攪拌あるいは振とうした後、有機溶媒層を取り出す方法がある。かかる洗浄方法を採用した場合には、この洗浄の操作を3回以上繰返せば、シリコンラダーブレポリマー中のナトリウムイオン、カリウムイオンをはじめ、多量に発生する塩素イオンが容易に取り除かれる。これらの不純物が除去されるのは、得られたシリコンラダーブレポリマーが梯子型構造を有するものであり、不純物が分子内に取り込まれにくい

30 【0021】かくして、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が1 ppm以下であり、ウランおよびトリウム各含有量が1 ppb以下である重合度(n)が5~600の一般式(2)で示される高純度のシリコンラダーブレポリマーが回収される。

50 【0022】(高純度高分子量のシリコンラダーポリマーの製造)一般式(1)において、重合度(n)が600~10000である高純度のシリコンラダーポリマーは、上記シリコンラダーブレポリマーを含む有機溶媒溶液を、また、シリコンラダーブレポリマーを粉

末として回収した場合はシリコンラダーブレポリマーを有機溶媒に溶解した有機溶媒溶液を、例えば、フッ素樹脂製攪拌棒、還流冷却器およびデンスタークトラップを備えた石英ガラス製フラスコに移す。次に、このフラスコ内に求核試薬を添加し、加熱することにより脱水縮合せしめて高分子量物を合成し、得られた高分子量物を溶解再沈法によって精製することにより、シリコンラダーポリマーが得られる。

【0023】上記有機溶媒としては、シリコンラダーブレポリマーを溶解しうる非水系の有機溶媒が用いられる。かかる有機溶媒の具体例としては、例えば、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテルなどのエーテル類、キシレン、トルエン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素などが挙げられるが、これらの中では、電子工業用高純度薬品（E Lグレード）が好ましく、また、1種または2種以上混合して用いるのが好ましい。

【0024】上記求核試薬としては、K、Na、Csなどの水酸化物があげられる。好ましくは、E Lグレードの水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどを用いるのがよい。求核試薬量は、シリコンラダーブレポリマーに対して0.01～5重量%、さらには0.05～3重量%であるのが好ましい。求核試薬量が0.01重量%未満である場合、触媒活性が小さくなってシリコンラダーブレポリマーの反応速度が小さくなり、また、5重量%を越える場合、求核試薬の存在で生じるシロキサン結合の解離が優先して、高分子量化しなくなる傾向がある。

【0025】次に、求核試薬を添加した有機溶媒層中で、シリコンラダーブレポリマーは加熱下、脱水縮合される。この際、加熱時間は、1時間以上であるのが好ましい。加熱時間が1時間よりも短い場合には、反応が進行しない場合がある。かくして、重合度（n）が600～10000である一般式（1）で示されるシリコンラダーポリマーが得られる。このポリマーの重合度（n）は、溶媒と触媒の種類およびそれらの使用量ならびに縮合反応時間を適宜選択することにより調整する。

【0026】なお、得られたシリコンラダーポリマーには求核試薬が不純物として微量ながら含有されているので、溶解再沈法によって精製する。溶解再沈法とは、不純物を含有する物質を良溶媒に溶解させた溶液を貧溶媒に徐々に滴下して再沈澱させる精製方法をいう。良溶媒としては、本発明においてはエーテル系の溶媒が用いられる。かかる良溶媒の代表例としてはテトラヒドロフランが挙げられる。なお、良溶媒は、あらかじめ蒸留されていることが好ましい。貧溶媒としては、本発明においては、アルコール系の溶媒が挙げられる。かかる貧溶媒の代表例としては、メチルアルコールが挙げられる。なお、貧溶媒としては、E Lグレードの高純度のものを用

いることが望ましい。

【0027】上記良溶媒は、シリコンラダーポリマーを含む反応溶液にシリコンラダーポリマーの濃度が2～15重量%となるように添加される。シリコンラダーポリマーの濃度が2重量%未満である場合、シリコンラダーポリマーが再沈しにくく、精製するのが困難となり、また15重量%を越える場合、濃度が高すぎて求核試薬が分子間に取り込まれ易くなるために、再沈させて精製することが困難となる傾向にある。

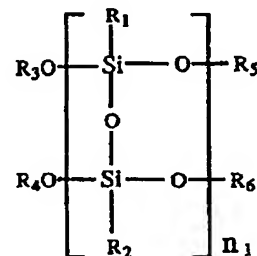
【0028】次に、良溶媒が添加されたシリコンラダーポリマーを含む反応溶液に、貧溶媒を徐々に滴下する。かかる貧溶媒は、反応溶液量に対して5～20倍となるように添加するのが好ましい。貧溶媒の容量が5倍未満である場合、不純物イオンを除去しにくくなり、また20倍を越える場合、溶媒が無駄となる。なお、良溶媒を徐々に滴下するのは、不純物イオンの除去を効率よくするためである。このように、貧溶媒に添加することにより沈澱し、回収したシリコンラダーポリマーは、さらに上記と同様にして良溶媒に溶解し、次いで貧溶媒に滴下して沈澱物として回収する。この精製の操作を3～5回繰り返すと求核試薬の含有量は1ppm以下となる。

【0029】得られたシリコンラダーポリマーを赤外分光法で分析したところ、このポリマーが梯子型構造を有することを示すSi—O—Siの非対称伸縮振動に帰属される吸収ピークが1135cm⁻¹と1045cm⁻¹に観測された。これによりこのポリマーがシリコンラダーポリマーであることが確認された。かくして、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛および塩素の各含有量が1ppm以下であり、ウランおよびトリウム各含有量が1ppb以下である重合度（n）が600～10000の一般式（1）で示される高純度シリコンラダーポリマーが得られる。このシリコンラダーポリマーは重量平均分子量が10万以上の高分子量である。

【0030】

【作用】請求項1の発明におけるシリコンラダーポリマーは、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が1ppm以下、ウランおよびトリウムの各含有量が1ppb以下であり、一般式（1）：

【化5】

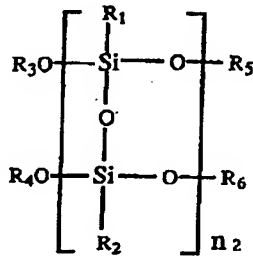


（式中、R₁は水素原子を、R₂は水素原子、低級アル

キル基、アルケニル基またはアリール基を示し、 R_3 , R_4 , R_5 , R_6 は水素原子または低級アルキル基を、 n_1 は600~10000の自然数を示す)で表される。

【0031】請求項2の発明におけるシリコンラダーブレポリマーは、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が1ppm以下、ウランおよびトリウム各含有量が1ppb以下であり、一般式(2)：

【化6】



(式中、 R_1 は水素原子を、 R_2 は水素原子、低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を示し、 R_3 , R_4 , R_5 , R_6 は水素原子または低級アルキル基を、 n_2 は5~600の自然数を示す)で表される。

【0032】請求項3の発明におけるシリコンラダーブレポリマーの製造方法は、

一般式(3)： $R_7SiOR_8OR_9OR_{10}$ 。

(式中、 R_7 は水素原子を、 R_8 , R_9 , R_{10} は低級アルキル基を示す)で表されるトリアルコキシシラン化合物、または、これと

一般式(4)： $R_{11}SiOR_8OR_9OR_{10}$ 。

(式中、 R_{11} は低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を、 R_8 , R_9 , R_{10} は低級アルキル基を示す)で表されるトリアルコキシシラン化合物を有機溶媒に溶解し、塩化水素を含む超純水を用いて冷却下で加水分解した後、得られた加水分解物を超純水で洗浄する。

【0033】請求項4の発明におけるシリコンラダーブレポリマーの製造方法は、

一般式(5)： $R_{12}SiCl_3$ 、

(式中、 R_{12} は水素原子を示す)で表されるトリクロロシラン化合物、または、これと

一般式(6)： $R_{13}SiCl_3$ 、

(式中、 R_{13} は低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を示す)で表されるトリクロロシラン化合物を

有機溶媒に溶解し、超純水を用いて冷却下で加水分解した後、得られた加水分解物を超純水により洗浄する。

【0034】請求項5の発明におけるシリコンラダーブレポリマーの製造方法は、シリコンラダーブレポリマーの有機溶媒溶液に求核試薬を添加して脱水縮合し、得られた高分子量物を溶解再沈法によって精製する。

【0035】

【実施例】

実施例1~7. 以下、この発明の一実施例を説明する。

10 表1に示す、原料である、種類(a)のトリアルコキシシラン化合物(一般式(3))と種類(b)のトリアルコキシシラン化合物(一般式(4))を減圧窒素気流下で蒸留した。これと、表1に示すELグレードの有機溶媒を、表1に示す配合量で配合し溶液を調整した。この溶液を、滴下漏斗、温度計および攪拌棒を取り付けた2Lの4つ口フラスコへ移し、表1に示す温度(加水分解温度)に冷却した。冷却および攪拌下で、表1に示す量の塩化水素を含む超純水を表1に示す量だけ徐々に滴下した。このときの発熱はあまり激しくなく、この滴下を1~2時間かけて行った。滴下終了後、3時間攪拌を継続し加水分解反応を完結させ、シリコンラダーブレポリマーを得た。このブレポリマーの溶液を分液漏斗に移し静置して2層に分離させた。下層の水層を除去し、シリコンラダーブレポリマーを含む有機層を回収した。この有機層に有機層と同体積の超純水を加えて振とうして洗浄した。この操作を5回繰り返した。イオンクロマトグラフィー分析装置(横河北辰電機(株)製、品番：IC-500)により、洗浄後のシリコンラダーブレポリマーに含有された不純物量を分析したところ、実施例1~7で得られたシリコンラダーブレポリマー中の塩素イオンの含有量はいずれも1回目の洗浄後では約1000ppm、3回目の洗浄後では1ppm以下であった。また、カリウムイオン濃度も洗浄に伴い減少し、3回目の洗浄後には、1ppm以下であった。3回洗浄した後のシリコンラダーブレポリマーの不純物含有量を表2に示す。表2に示すように、このシリコンラダーブレポリマーの不純物含有量は、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛および塩素が1ppm以下であり、ウランおよびトリウムが1ppb以下であった。

40 【0036】

【表1】

実施例	溶媒		原料			加水分解条件		
	種類	量 (ml)	種類 (a)	種類 (b)	量 (a/b) g	温度 (°C)	超純水 (ml)	塩化水素 mol 比
1	ジエチル エーテル	811	トリエトキシ シラン	エチルトリ エトキシシラン	100/50	-10	150	0.05
2	トルエン	1000	トリエトキシ シラン	メチルトリ エトキシシラン	95/60	-20	180	0.15
3	メチルイソ ブチルケトン	900	トリエトキシ シラン		100/0	-20	210	0.02
4	キシレン	1600	トリエトキシ シラン	n-プロピルトリ エトキシシラン	50/105	5	150	0.08
5	ベンゼン	830	トリエトキシ シラン	フェニルトリ エトキシシラン	120/60	0	170	0.23
6	キシレン	790	トリエトキシ シラン	ビニルトリ エトキシシラン	80/75	10	300	0.12
7	メチルイソ ブチルケトン	670	トリエトキシ シラン	エチルトリ エトキシシラン	125/25	25	250	0.2

【0037】次に、実施例1～7で得られた各シリコーンラダープレポリマーの重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（日本分光（株）製、品番：TRI-ROTAR-）により測定した。その結果*

*を表2に示す。

【0038】

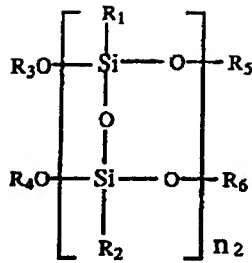
【表2】

実施例	重量平均 分子量	不純物含有量 (ppm)								不純物含有量 (ppb)	
		Na	K	Cl	Fe	Cu	Pb	Mg	Mn	U	Th
1	9300	0.98	0.95	0.74	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
					以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
2	12000	0.75	0.89	0.79	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
					以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
3	2000	0.91	0.97	0.92	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
					以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
4	13600	0.88	0.84	0.89	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
					以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
5	8700	0.79	0.78	0.76	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
					以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
6	31000	0.74	0.88	0.79	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
					以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
7	9500	0.68	0.82	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
					以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下

【0039】さらに、実施例1～7で得られた各シリコーンラダープレポリマーの構造を赤外分光法（日本分光（株）製、品番：FT/IR-111型）で調べたところ、 1100 cm^{-1} 付近にシロキサン結合のダブルピー

クが見られる（ジャーナルオブ ポリマーサイエンス（1963年刊）、C-1巻、83頁）ことから、これらのシリコーンラダープレポリマーはいずれも一般式（2）：

【化7】



(式中、 R_1 は水素原子を、 R_2 は水素原子、低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を示し、 R_3 , R_4 , R_5 , R_6 は水素原子または低級アルキル基を、 n_2 は5~600の自然数を示す)で表される構造を有することが確認された。

*

*【0040】比較例1~4. 配合量と加水分解温度を表3に示すようにしたほかは、実施例1~7と同様にして、表3に示す種類(a)と種類(b)のトリアルコキシシラン化合物を加水分解した。比較例1、3では、加水分解温度が-50℃と低いため、滴下した超純水は凝固して加水分解反応が進行せず、分子量がきわめて小さかった。また比較例2、4では、加水分解温度が40℃と高いため、超純水と共に滴下する塩化水素の蒸発が激しく、この場合も加水分解反応は進行しなかった。したがって、溶液は水洗によって精製することはできなかった。

【0041】

【表3】

比較例	溶媒		原料			加水分解条件		
	種類	量 (ml)	種類 (a)	種類 (b)	量 (a/b) g	温度 (°C)	超純水 (ml)	塩化水素 mol 比
1	キシレン	950	トリエトキシシラン	エチルトリエトキシシラン	100/65	-50	180	0.12
2	ジエチルエーテル	700	トリエトキシシラン	メチルトリエトキシシラン	120/30	40	210	0.05
3	キシレン	550	トリエトキシシラン	エチルトリエトキシシラン	95/55	-50	220	0.1
4	メチルイソブチルケトン	1250	トリエトキシシラン	n-プロピルトリエトキシシラン	115/40	40	150	0.07

【0042】実施例8~14. 実施例1~7の方法にしたがって、表4に示すように、種類(a)と種類(b)のトリアルコキシシラン化合物を所定の配合量用いて高純度のシリコーンラダブレポリマーを合成した。このシリコーンラダブレポリマーを含む溶液を、テフロン攪拌棒、デーンスタークトラップおよび温度計をつけた石英ガラス製2Lの4つ口フラスコに移した。求核試薬

として、メタノール(ELグレード)に溶解した濃度0.1g/mlのKOH溶液を、表4に示すように、触媒として所定量添加して、所定の温度で加熱して所定の時間脱水縮合反応を行った。

【0043】

【表4】

実施例	溶媒		原料			加水分解条件			加熱条件		
	種類	量 (ml)	種類 (a)	種類 (b)	量 (a/b) g	温度 (°C)	超純水 (ml)	塩化水素 mol 比	試薬重量 %	加熱時間 (h)	温度 (°C)
8	ジエチル エーテル	650	トリエトキシ シラン	メチルトリ エトキシシラン	80/80	-20	160	0.05	1	10	40
9	トリエチル	1500	トリエトキシ シラン	メチルトリ エトキシシラン	100/10	-5	150	0.02	0.2	5	80
10	ジエチル エーテル	700	トリエトキシ シラン	n-ブチルトリ エトキシシラン	125/80	0	200	0.23	0.1	2	40
11	メチルイソ ブチルケトン	1000	トリエトキシ シラン		150/0	-20	150	0.1	0.05	3	80
12	トリエチル	800	トリエトキシ シラン	フェニルトリ エトキシシラン	100/50	10	170	0.15	0.15	20	60
13	キシレン	950	トリエトキシ シラン	フェニルトリ エトキシシラン	80/60	-10	130	0.12	0.21	8	100
14	メチルイソ ブチルケトン	700	トリエトキシ シラン	エチルトリ エトキシシラン	70/50	25	200	0.08	0.2	8	100

【0044】所定の時間反応させた溶液は放冷後、ポリマー成分含有量が表5に示す濃度となるように精製したテトラヒドロフランを加え、充分に攪拌して溶液とした後、10倍量のメチルアルコール（E.L.グレード）に滴下し、高分子量のシリコーンラダーポリマーの沈澱物を回収した。沈澱物を乾燥後、前述したのと同じ所定の濃*

*度のテトラヒドロフラン溶液とし、沈澱させてシリコーンラダーポリマーを回収した。この操作を4回繰り返した。

【0045】

【表5】

実施例	含有量 (重量%)	重量平均 分子量	不純物含有量 (p p m)								不純物含有量 (p p b)	
			Na	K	Cl	Fe	Cu	Pb	Mg	Mn	U	Th
8	12	684000	0.95	0.79	0.86	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
9	10	876000	0.69	0.91	0.87	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
10	2	196000	0.89	0.85	0.96	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
11	8	528000	0.82	0.98	0.92	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
12	10	129000	0.65	0.73	0.94	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
13	12	109000	0.87	0.89	0.81	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
14	15	351000	0.84	0.85	0.72	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下

【0046】このようにして合成した高分子量シリコーンラダーポリマーの重量平均分子量をゲルパーミエーシ

ョンクロマトグラフィー（日本分光（株）製、品番：TRI-ROTAR-）により測定した。また、ナトリウ

ムイオン、カリウムイオン、鉄イオン、銅イオン、鉛イオン濃度を原子吸光分析装置（島津製作所（株）製、品番：IC-500）で、塩素イオン濃度をイオンクロマトグラフィー分析装置（横河北辰電機（株）製、品番：IC-500）で、放射性元素のウラン、トリウムの各濃度を分光蛍光光度計（日立製作所（株）製、品番：MPF-4）で分析した。これらの結果を表5に示す。表5から明らかなように高純度のシリコンラダーポリマーが得られた。また、不純物イオン濃度は再沈回数の増加に伴い減少した。

【0047】実施例15～21。実施例1～7の方法にしたがって、表6に示すように、種類（c）のトリクロ*

*ロシラン化合物（一般式（5））と種類（d）のトリクロロシラン化合物（一般式（6））を所定の配合量用いて高純度のシリコンラダーポリマーを合成した。このシリコンラダーポリマーを含む溶液を、テフロン攪拌棒、デーンスタークトラップおよび温度計をつけた石英ガラス製2Lの4つ口フラスコに移した。求核試薬として、メタノール（ELグレード）に溶解した濃度0.1g/mlのKOH溶液を、表6に示すように、触媒として所定量添加して、所定の温度で加熱して所定の時間脱水縮合反応を行った。

【0048】

【表6】

実施例	溶媒		原料			加水分解条件		加熱条件		
	種類	量 (ml)	種類 (c)	種類 (d)	量 (c/d)g	温度 (°C)	超純水 (ml)	試薬重量 %	加熱時間 (h)	温度 (°C)
15	ジエチル エーテル	1000	トリクロロ シラン	メチルトリ クロロシラン	90/50	-20	160	0.05	5	40
16	トリエチル	550	トリクロロ シラン	エチルトリ クロロシラン	80/80	-10	150	0.08	20	60
17	メチルトリ ブチルケトン	680	トリクロロ シラン	n-プロピルトリ クロロシラン	125/80	0	200	3	10	80
18	キシレン	1200	トリクロロ シラン		150/0	-5	170	1.5	5	50
19	ベンゼン	1500	トリクロロ シラン	フェニルトリ クロロシラン	100/50	-10	190	1.2	2	60
20	キシレン	820	トリクロロ シラン	ビニルトリ クロロシラン	80/60	10	250	0.07	10	環流
21	トリエチル	670	トリクロロ シラン	エチルトリ クロロシラン	130/100	25	155	0.2	10	50

【0049】所定の時間反応させた溶液は放冷後、ポリマー成分含有量が表7に示す濃度となるように精製したテトラヒドロフランを加え、十分に攪拌して溶液とした後、10倍量のメチルアルコール（ELグレード）に滴下し、高分子量のシリコンラダーポリマーの沈澱物を回収した。沈澱物を乾燥後、前述で用いたものと同じ所

定の濃度のテトラヒドロフラン溶液とし、沈澱させてシリコンラダーポリマーを回収した。この操作を4回繰り返した。

【0050】

【表7】

実施例	含有量 (重量%)	重量平均 分子量	不純物含有量 (ppm)								不純物含有量 (ppb)	
			Na	K	Cl	Fe	Cu	Pb	Mg	Mn	U	Th
15	15	884000	0.74	0.72	0.85	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
16	10	521000	0.95	0.95	0.92	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
17	5	169000	0.92	0.81	0.68	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
18	2	465000	0.88	0.73	0.79	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
19	6	171000	0.69	0.85	0.76	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
20	8	109000	0.78	0.88	0.94	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
21	11	264000	0.9	0.82	0.88	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下

【0051】このようにして合成した高分子量シリコーンラダーポリマーの重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（日本分光（株）製、品番：TRI-ROTAR-）により測定した。また、ナトリウムイオン、カリウムイオン、鉄イオン、銅イオン、鉛イオン濃度を原子吸光分析装置（島津製作所（株）製、品番：IC-500）で、塩素イオン濃度をイオンクロマトグラフィー分析装置（横河北辰電機（株）製、品番：IC-500）で、放射性元素のウラン、トリウム各濃度を分光蛍光光度計（日立製作所（株）製、品番：MPF-4）で分析した。これらの結果を表7に示す。表7から明らかなように高純度のシリコーンラダーポリマ

ーが得られた。また、不純物イオン濃度は再沈回数の増加に伴い減少した。

【0052】比較例5～8、比較例1～4の方法にしたがって、表8に示す種類（c）と種類（d）のトリクロシラン化合物を加水分解した。得られた加水分解物は、低分子量のために水洗によっては精製することはできず、そのまま表8に示す量のKOHを触媒として添加し、所定時間加熱して脱水縮合反応を行った。加水分解物はわずかに重合したので、水洗によって精製したが、表9に示すように不純物含有量は高かった。

【0053】

【表8】

比較例	溶媒		原料			加水分解条件		加熱条件		
	種類	量 (ml)	種類 (c)	種類 (d)	量(c/d)g	温度 (°C)	超純水 (ml)	試薬重量 %	加熱時間 (h)	温度 (°C)
5	キシレン	2000	トリクロロ シラン	メチルトリ クロロシラン	100/50	-20	150	0.05	20	80
6	ジエチル エーテル	1650	トリクロロ シラン	n-ブチルトリ クロロシラン	150/100	-30	120	0.15	5	40
7	トルエン	950	トリクロロ シラン	n-ブチルトリ クロロシラン	95/40	-40	170	1	2	100
8	メチルイソ ブチルケトン	1200	トリクロロ シラン	エチルトリ クロロシラン	80/40	-30	210	1.5	10	100

比較例	重量平均 分子量	不純物含有量 (ppm)								不純物含有量 (ppb)	
		Na	K	Cl	Fe	Cu	Pb	Mg	Mn	U	Th
5	4600	0.98	3	1.5	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.5	1.5
				以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
6	8100	0.95	1.5	1.5	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.5	1.5
				以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
7	5100	0.97	2.1	1.5	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.5	1.5
				以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
8	4300	0.94	1.2	1.5	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.5	1.5
				以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下

【0055】表1～表9の結果より、実施例1～21では、比較例1～8に比べ、ナトリウム、カリウム、塩素、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガン、ウランおよびトリウムなどの不純物の含有量がきわめて少ない高純度で、かつ高分子量のシリコンラダーポリマーが得られたことがわかる。

【0056】

【発明の効果】以上のように、請求項1の発明によれば、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が1ppm以下、ウランおよびトリウムの各含有量が1ppb以下であり、重合度(n)が600～10000となるように構成したので、高純度で高分子量のシリコンラダープレポリマーが得られる効果がある。したがって、半導体の表面保護膜、層間絶縁膜などに好適に使用することができ、半導体素子の信頼性向上に寄与できる効果がある。

【0057】請求項2の発明によれば、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が1ppm以下、ウランおよびトリウムの各含有量が1ppb以下となるように構成したので、高純度のシリコンラダープレポリマーが得られる効果が

ある。

【0058】請求項3の発明によれば、一般式(3)のトリアルコキシシラン化合物または一般式(3)の化合物と一般式(4)のトリアルコキシシラン化合物を有機溶媒に溶解し、塩化水素を含む超純水を用いて冷却下で加水分解した後、得られた加水分解物を超純水で洗浄するように構成したので、高純度のシリコンラダープレポリマーが得られる効果がある。

【0059】請求項4の発明によれば、一般式(5)のトリクロロシラン化合物または一般式(5)の化合物と一般式(6)のトリクロロシラン化合物を有機溶媒に溶解し、超純水を用いて冷却下で加水分解した後、得られた加水分解物を超純水により洗浄するように構成したので、高純度のシリコンラダープレポリマーが得られる効果がある。

【0060】請求項5の発明によれば、高純度のシリコンラダープレポリマーの有機溶媒溶液に求核試薬を添加して脱水縮合して得られた高分子量物を、溶解再沈法によって精製するように構成したので、高純度で高分子量のシリコンラダーポリマーが得られる効果がある。

THIS PAGE BLANK (USPTO)